

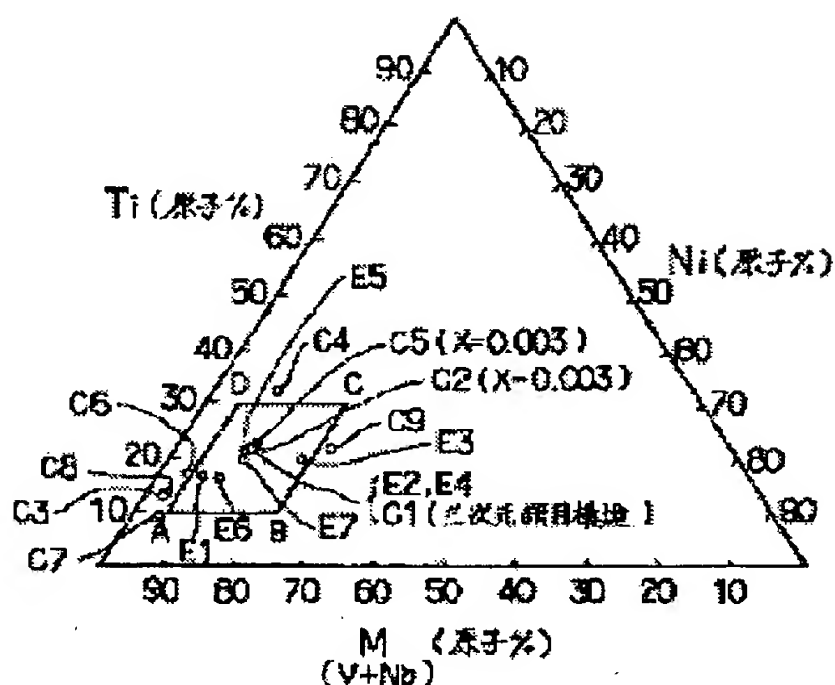
HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP8157998
Publication date: 1996-06-18
Inventor: TSUKAHARA MAKOTO; TAKAHASHI KUNIO; MISHIMA TAKAHIRO; ISOMURA AKITO
Applicant: IMURA ZAIRYO KAIHATSU KENKYUSHO:KK
Classification:
 - international: C22C27/02; C22C1/00; C22C1/02; H01M4/38
 - european:
Application number: JP19940323513 19941130
Priority number(s):

Abstract of JP8157998

PURPOSE: To suppress the occurrence of cracks due to the occlusion and discharge of hydrogen by imparting a compsn. within a specified range of a ternary compsn. diagram of Ti, V+Nb and Ni and forming a crystal structure having no three-dimensional network structure.

CONSTITUTION: This hydrogen storage alloy is represented by the formula $Ti_a M_b Ni_c$ (where M is $V_{1-x} Nb_x$ and $0.01 \leq x \leq 0.25$) and has a compsn. (at.%) within the range defined by successively connecting points A (Ti10 M85 Ni5), B (Ti10 M70 Ni20), C (Ti30 M50 Ni20) and D (Ti30 M65 Ni5) in the ternary compsn. diagram with straight lines. The crystal structure of this hydrogen storage alloy has no three-dimensional network structure and this alloy has such characteristics as to well satisfy plateau, easiness of hydrogenation, reactivity with hydrogen and electric discharge ability in the case of use as an electrode.



(11)特許出願公開番号

特開平8-157998

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 27/02	1 0 1	Z		
1/00		N		
1/02	5 0 1	E		
H 0 1 M 4/38		A		

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-323513	(71)出願人	592214302 株式会社イムラ材料開発研究所 愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地
(22)出願日	平成6年(1994)11月30日	(72)発明者	塚原 誠 愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会 社イムラ材料開発研究所内
		(72)発明者	高橋 国男 愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会 社イムラ材料開発研究所内
		(72)発明者	三島 貴弘 愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会 社イムラ材料開発研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 祥泰

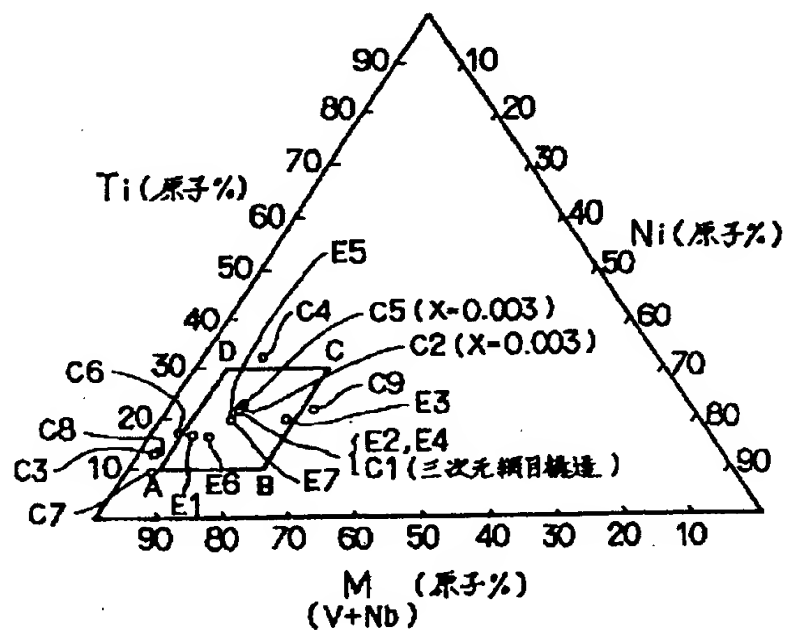
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水素吸蔵・放出によるクラックの発生を抑制することができ、クラック面からの酸化・溶出を抑制することができる水素吸蔵合金及びその製造方法、ならびに水素吸蔵合金電極を提供すること。

【構成】 $Ti_a M_b Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であつて、図1に示す三元組成図のA点： $Ti_{10}M_{85}Ni_5$ 、B点： $Ti_{10}M_{70}Ni_{20}$ 、C点： $Ti_{30}M_{50}Ni_{20}$ 、D点： $Ti_{30}M_{65}Ni_5$ を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成で表される。かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図 1 に示す三元組成図の A 点： $Ti_{10}M_{85}Ni_5$ 、B 点： $Ti_{10}M_{70}Ni_{20}$ 、C 点： $Ti_{30}M_{50}Ni_{20}$ 、D 点： $Ti_{30}M_{65}Ni_5$ を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成（原子％、以下同じ）で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】 請求項 1 において、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Cr 、 Cu 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Mo 、 Pd 、 Mn 、 Co 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pb 、 Bi 、及びランタノイドから選択される少なくとも一つの添加元素を、合金全体に対して、8 原子％以下含有してなることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記結晶構造は、単相であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 において、上記結晶構造は、 $V-Ni-Ti$ からなる体心立方格子の母相と、該母相中に点在する第 2 相とよりなることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 5】 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図 1 に示す三元組成図の A 点： $Ti_{10}M_{85}Ni_5$ 、B 点： $Ti_{10}M_{70}Ni_{20}$ 、C 点： $Ti_{30}M_{50}Ni_{20}$ 、D 点： $Ti_{30}M_{65}Ni_5$ を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法であって、上記の各構成元素を混合、溶解した溶湯を、 10^3 K/秒以上の冷却速度により急冷することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 6】 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図 1 に示す三元組成図の A 点： $Ti_{10}M_{85}Ni_5$ 、B 点： $Ti_{10}M_{70}Ni_{20}$ 、C 点： $Ti_{30}M_{50}Ni_{20}$ 、D 点： $Ti_{30}M_{65}Ni_5$ を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法であって、上記の各構成元素を混合、溶解、鑄造したインゴットを、温度 1400 K 以上に保持後、 3 K/秒以下の冷却速度により徐冷することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 において、上記水素吸蔵合金は、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Cr 、 Cu 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Mo 、 Pd 、 Mn 、 Co 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pb 、 Bi 、及びランタノイドから選択される少なくとも一つの添加元素を、合金全体に対して、8 原子％以下含有してなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5～7 のいずれか 1 項において、

上記結晶構造は、単相であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 9】 請求項 5～7 のいずれか 1 項において、上記結晶構造は、 $V-Ni-Ti$ からなる体心立方格子の母相と、該母相中に点在する第 2 相とよりなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水素吸蔵合金を用いてなることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ 2 次電池の水素吸蔵電極などに用いられる、水素吸蔵合金及びその製造方法、ならびに水素吸蔵合金電極に関する。

【0002】

【従来技術】 水素吸蔵合金としては、例えば、 $TiVNi$ 系 3 元合金が知られている。この $TiVNi$ 系 3 元合金は、水素吸蔵量、その他水素吸蔵合金に求められる性能が良好であり、原料コストも低いため、アルカリ 2 次電池の水素吸蔵電極、その他の材料として幅広い利用が期待されている。

【0003】 上記水素吸蔵合金に求められる性能としては、水素吸蔵量の他、プラトー性、水素化の容易性、水素に対する反応性、及びアルカリ 2 次電池の負極電極として用いた場合の放電性等がある。ここで、プラトー性とは、横軸に水素吸蔵合金の単位量当たりの水素吸蔵量、縦軸に水素圧の対数を、同一温度別にプロットした水素吸蔵量—水素圧—温度曲線（後述の実施例 1 に示す図 2 参照）において、横軸に対して平行に近い部分（略平行部）がどの様に現れるかをいう。上記略平行部が平行に近ければ近いほど圧力変化（従って電圧変化）による水素の吸放出（充放電）が敏感に行なわれる。一方、略平行部分が長ければ長いほど可逆的に吸放出（充放電）できる水素量（放電量）が多いといえる。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の水素吸蔵合金においては、次の問題がある。即ち、上記 $TiVNi$ 系 3 元合金は、水素吸蔵・放出を繰り返した場合に、クラックが発生し、クラック面からの酸化・溶出が発生する。そのため、水素吸蔵合金の劣化が促進される。例えば、上記 $TiVNi$ 系 3 元合金を電極として用いて充放電サイクルを繰り返した場合には、上記クラックの発生による表面積の増加と、表面からの酸化・溶出が原因となって、放電容量の漸減を引き起こす。

【0005】 この対策として、上記 $TiVNi$ 系 3 元合金に、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、及び Nb から選択される少なくとも一つの添加元素を一定量含有させることによって、三次元網目構造の第 2 相を析出させることが提案されている。即ち、この三次元網目構造の第 2 相に保護膜的な役割を持たせ、上記クラックの発生後の

酸化・溶出を抑制させるのである。

【0006】しかし、水素吸蔵合金の性能をさらに向上させ新たな幅広い用途を開拓するためには、三次元網目構造の第2相を有さない結晶構造であっても、上記クラックの発生をさらに抑制し、劣化を抑制することができる合金が求められている。

【0007】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、水素吸蔵・放出によるクラックの発生を抑制することができ、クラック面からの酸化・溶出を抑制することができる水素吸蔵合金及びその製造方法、ならびに水素吸蔵合金電極を提供しようとするものである。

【0008】

【課題の解決手段】本発明は、 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図1に示す三元組成図のA点：Ti10M85Ni5、B点：Ti10M70Ni20、C点：Ti30M50Ni20、D点：Ti30M65Ni5を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成（原子%、以下同じ）で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金にある。

【0009】上記 $Ti_a Mb Ni_c$ で表される水素吸蔵合金において、Ti、M、Niの組成を上記のように限定した理由を、図1を参照して、以下に説明する。図1に示すAB線よりもTiの量が少ない場合には、活性化（空气中にあった合金と水素との反応を容易にできるようにする操作）が困難になることや、水素との反応速度が遅いという問題がある。また、図1に示すDC線よりもTiの量が多い場合には、プラトーの傾きが大きくなり、少ない圧力変化で反応させることができる水素量が少ないという問題がある。

【0010】図1に示すAD線よりもNiの量が少ない場合には、例えば電極として使用した場合、一定電流密度における放電容量が低くなるという問題がある。また、図1に示すBC線よりもNiの量が多い場合には、プラトー性が悪化する。特にNiの組成が30原子%以上になると、結晶組織に σ 相が現れるため、プラトー性が著しく悪化し、最大水素吸蔵量が著しく少なくなるという問題がある。

【0011】さらに、 $Ti_a Mb Ni_c$ の組成が上記限定範囲内にある場合において、M、即ち $V_{1-x} Nb_x$ の x の範囲は、以下の理由により限定される。 x が0.01未満、即ちNbがV+Nbに対して1%未満の場合には、Nbによるクラック発生を抑制する効果が少なくなるという問題がある。また、 x が0.25を超える場合、即ち、NbがV+Nbに対して25%を超える場合には、水素の解離圧が低くなるという問題がある。

【0012】上述した理由から、本発明の水素吸蔵合金は、 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、Mは $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であっ

て、図1に示す三元組成図のA点、B点、C点、D点を、順次直線で結ぶことにより、囲まれた範囲の組成に限定した。

【0013】また、上記水素吸蔵合金は、Mg、Al、Si、Ge、Cr、Cu、Sr、Y、Zr、Mo、Pd、Mn、Co、Ag、Hf、Ta、W、Pb、Bi、及びランタノイドから選択される少なくとも一つの添加元素を、合金全体に対して、8原子%以下含有することが好ましい。これにより、水素吸蔵合金の耐久性等を向上させることができる。

【0014】具体的には、Ta、Cr、Coは耐久性を向上させることができる。また、Sr、Y、Hf、ランタノイドは、水素吸蔵合金の水素の解離圧を高くする。そのため、電極に使用した場合には、高率放電性を向上させることができる。また、Agは高濃度のAgの相として析出する。そのため、電極として用いた場合には、過電圧を下げるができる。また、Pdは耐久性を向上させることができるほかに、Niとともに水素化の触媒として用いることができる。その他の添加元素は、その添加によって結晶格子を膨張または収縮させる。そのため、解離圧を調整するために用いることができる。

【0015】また、上記水素吸蔵合金の結晶構造は、単相であることが好ましい。これにより、該合金は水素の吸収・放出による膨張、収縮が均一におこるため、クラックの発生を少なくすることができる。

【0016】また、上記水素吸蔵合金の結晶構造は、 $V-Ni-Ti$ からなる体心立方格子の母相と、該母相中に点在する $Ti-Ni$ リッチ相とよりなる結晶構造でもよい。これにより、単相であることと同様の効果を得ることができる。尚、上記 $V-Ni-Ti$ からなる母相には、少量のNiが含まれてもよい。

【0017】また、上記水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金電極として用いることができる。これにより、充放電に伴うクラックの発生を抑制することができ、放電容量の低下が少なく良好な放電性を有する電極を提供することができる。

【0018】次に、本発明の水素吸蔵合金の製造方法としては、 $Ti_a Mb Ni_c$ で表され、Mは $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図1に示す三元組成図のA点：Ti10M85Ni5、B点：Ti10M70Ni20、C点：Ti30M50Ni20、D点：Ti30M65Ni5を、順次直線で結ぶことにより囲まれた範囲の組成で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法であって、上記の各構成元素を混合、溶解した溶湯を、 10^3 K/秒以上の冷却速度により急冷することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法がある。

【0019】上記製造方法において最も注目すべきことは、上記溶湯を、 10^3 K/秒以上の冷却速度により急冷することにある。具体的には、アトマイズ法、メルト

スピニング法を用いることにより、上記冷却速度による急冷を行うことができる。

【0020】また、本発明の水素吸蔵合金の別の製造方法としては、 $Ti_a M_b Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、図1に示す三元組成図のA点： $Ti_{10}M_{85}Ni_5$ 、B点： $Ti_{10}M_{70}Ni_{20}$ 、C点： $Ti_{30}M_{50}Ni_{20}$ 、D点： $Ti_{30}M_{65}Ni_5$ を、順次直線で結ぶことにより、囲まれた範囲の組成で表され、かつ、その結晶構造は三次元網目構造を有しないことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法であって、上記の各構成元素を混合、溶解、鑄造したインゴットを、 $1400K$ 以上に保持後、 $3K/秒$ 以下の冷却速度により徐冷することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法がある。

【0021】上記製造方法において最も注目すべきことは、上記の鑄造したインゴットを、温度 $1400K$ 以上に保持後、 $3K/秒$ 以下の冷却速度により徐冷することにある。

【0022】また、上記いずれの製造方法においても、上記水素吸蔵合金は、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Cr 、 Cu 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Mo 、 Pd 、 Mn 、 Co 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pb 、 Bi 、及びランタノイドから選択される少なくとも一つの添加元素を、合金全体に対して、8原子%以下含有してなることが好ましい。

【0023】また、上記結晶構造は、単相であることが好ましい。更に、上記結晶構造は、 $V-Ni-Ti$ からなる体心立方格子の母相と、該母相中に点在する $Ti-Ni$ リッチ相とよりなることであることが好ましい。これらに関しては、上記水素吸蔵合金に関する説明と同様である。

【0024】

【作用および効果】本発明の水素吸蔵合金は、 $Ti_a M_b Ni_c$ で表され、 M は $V_{1-x} Nb_x$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の組成式で表される合金であって、上記図1に示す上記A、B、C、Dの限定範囲の組成である。そのため、本発明の水素吸蔵合金は、プラトー性、水素化の容易性、水素に対する反応性、電極に用いた場合の放電性を十分満足する特性を示す。

【0025】また、本発明の水素吸蔵合金は、 V との関係において上記特定範囲内の Nb を含有している。そのため、三次元網目構造を有しなくても、水素の吸蔵・放出によるクラックの発生を抑制することができ、酸化・腐食を抑制することができる。また、上記いずれの製造方法においても、上記のごとき優れた水素吸蔵合金を得ることができる。

【0026】従って、本発明によれば、水素吸蔵・放出によるクラックの発生を抑制することができ、クラック面からの酸化・溶出を抑制することができる水素吸蔵合金及びその製造方法、ならびに水素吸蔵合金電極を提供することができる。

【0027】

【実施例】

実施例 1

本発明の実施例にかかる水素吸蔵合金及びその製造方法につき、図1～図4を用いて説明する。本例においては、図1の三元組成図中に示した試料No. E1の組成よりなり、かつ上記 x が 0.06 である水素吸蔵合金、即ち $Ti_{16.2}(V_{0.94}Nb_{0.06})_{78.8}Ni_{6.0}$ の組成で表される水素吸蔵合金を作製した。

【0028】上記合金の作製に当たっては、まず、上記各構成元素を混合、溶解、鑄造した鑄造塊を $1400K$ の温度に24時間保持する。その後、 $3K/秒$ の冷却速度により徐冷する。これにより、上記組成の水素吸蔵合金を得る。

【0029】次いで、上記水素吸蔵合金を水素化した後、 $100\mu m$ 程度の大きさに粉碎する。その後、粉碎された水素吸蔵合金を脱水素化する。ここで、上記水素化は、水素化前の合金の機械的強度が高すぎ、通常の方法での粉碎が困難なために実施し、以下の方法により行う。即ち、真空にした容器に上記水素吸蔵合金を投入加熱後、容器内に水素を導入し、その後温度を下げる方法により行う。

【0030】また、上記脱水素化は、合金内部の水素濃度を0にするために実施し、以下の方法で行う。即ち、真空中に上記粉碎された水素吸蔵合金を投入し、 $400^{\circ}C$ に、4時間保持することにより、金属内の水素を放出させる方法により行う。

【0031】次に上述した方法で得られた水素吸蔵合金の結晶構造を、粉末XRDとEPMAを用いて調査した。その結果、本例の水素吸蔵合金は、体心立方格子の母相と、その母相中に点在する $Ti-Ni$ リッチ相を有していた。即ち、本例の水素吸蔵合金は、三次元網目構造の第2相を有しない。

【0032】次に、本例の水素吸蔵合金における、水素吸蔵放出特性をジーベルツ装置を用いて測定し、そのプラトー性等につき調査した。その結果、本例の水素吸蔵合金は、図2に示すとき水素吸蔵量-水素圧-温度曲線で表される水素吸蔵放出特性を有することが判った。即ち、 $60^{\circ}C$ においては、質量当たりの最大水素吸蔵量が3.2重量%と大きい。また、 $60^{\circ}C$ においては、常圧付近(約 $0.05 \sim 0.5MPa$)で可逆的に吸放出できる水素量が約1.2重量%と大きい。また、測定温度全域($40^{\circ}C$ 、 $60^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$)において、本例の水素吸蔵合金は優れたプラトー性を示した。なお、図2において、下横軸は合金に対する水素の組成(H/M)を示し、上横軸は、合金に対する水素吸蔵量(重量%)を、また縦軸は水素圧力(MPa)を示す。

【0033】次に、本例の試料No. E1の水素吸蔵合金をアルカリ2次電池の負極電極として用い、比較例の試料No. C1、C2とともに、その性能を調査した。

比較例の試料No. C1としては、図1中C1で示すごとく、Ti 22.0 (V 0.984 Nb 0.016) 67.0 Ni 11.0で表される組成からなり、かつ、第2相に三次元網目構造を有する水素吸蔵合金を用いた。厳密には、母相と第2相の組成が異なり、体心立方格子のTi 15.3 (V 0.940 Nb 0.060) 78.2 Ni 6.5の組成からなる母相中に、Ti 44.5 (V 0.892 Nb 0.108) 15.0 Ni 44.5の組成からなる三次元網目構造の第2相が析出して構成されている。

【0034】比較例の試料No. C2としては、図1中C2で示すごとく、Ti 22.2 (V 0.997 Nb 0.003) 66.7 Ni 11.1で表される組成からなる単相の結晶構造を有する水素吸蔵合金を用いた。そして、これらの水素吸蔵合金を用いてそれぞれ電極を作製した。

【0035】電極の作製手順としては、まず、それぞれの合金の鑄造塊を高温高圧水素雰囲気(400°C, 3 MPa)において水素化、粉碎する。次いでその合金粉末を0.2gと電解銅粉0.6gとを混合する。次いでその混合粉末をプレスして直径13mmの板状に成形し、負極電極とした。また、正極には水酸化ニッケルを、電解液には6N水酸化カリウム水溶液を用いてアルカリ2次電池を構成した。

【0036】上記アルカリ2次電池における性能評価は、20mAの電流を流して5時間充電し、その後、10mAの電流強さで放電させるという条件の充放電サイクルに対する放電容量の変化をトレースして行った。その結果、図3に示すごとく、本例の試料No. E1の水素吸蔵合金は、初期容量が高いだけでなく、100サイクル後の容量低下も少なく初期のピーク値に比べて97%の値を維持し、良好な結果が得られた。

【0037】これに対し、比較例の試料No. C1の水素吸蔵合金は、比較的良好ではあるが、本例の試料No. E1に比べて、初期ピーク値及び耐久性において若干劣る特性を示した。また、比較例C2は、図3に示すごとく、初期のピーク値に達した直後から急激な放電容量の低下が認められ、最も耐久性の低い値を示した。

【0038】また、上記放電サイクルに対する各水素吸蔵合金(E1, C1, C2)の表面状態を観察した結果を図4a, b, cに示す。また、同図の横軸は、それぞれ、初期[X], 10サイクル目[Y], 100サイクル目[Z]の観察結果を示す。また、同図において、符号1は母相、2はクラック、3は酸化・腐食領域、4は三次元網目構造の第2相を示す。

【0039】これによると、図4aに示した本例の試料No. E1の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出を繰り返してもクラック2の発生が非常に少ない。そのため、電解液による腐食の進行も遅く、劣化を抑制することができる。それ故、本例の水素吸蔵合金は、図3に示すごとく、良好な耐久性を示したものと考えられる。

【0040】これに対し、図4bに示した比較例の試料No. C1の水素吸蔵合金は、三次元網目構造が保護膜的な機能を発揮するため、全体としてクラック2の発生が少ない。そのため、本例と同様に電解液による腐食3の進行が遅く、比較的良好な性能を示したものと考えられる。しかし、図4cに示した比較例の試料No. C2の水素吸蔵合金は、非常に早い速度でクラック2の発生が進行している。そのため、電解液による腐食3の進行も早く、低い耐久性を示したものと考えられる。

【0041】上述のごとく、本例の水素吸蔵合金は、プラトー性、水素化の容易性、水素に対する反応性、電極に用いた場合の放電性を十分満足する特性を示す。また、本例の水素吸蔵合金は、Vとの関係において上記特定範囲内のNbを含有している。そのため、三次元網目構造を有しない場合は、水素吸蔵・放出によるクラックの発生を抑制することができ、クラック面からの酸化・溶出を抑制することができる。

【0042】実施例2

本例においては、表1に示すごとく、本発明の組成範囲(試料No. E2, E3)の溶湯を、メルトスピニング法及びアトマイズ法を用いて超急冷凝固させることにより、単相の結晶構造を有する水素吸蔵合金を作製し、その性能を調査した。

【0043】その調査方法としては、実施例1と同様に、各水素吸蔵合金をアルカリ2次電池の電極として用い、充放電サイクルに対する放電容量の変化により評価した。尚、試料No. E2, E3のうち、AM法(アーク溶解後放置冷却する方法)により作製したものは、三次元網目構造を有するため、本発明の範囲外のものであるが、便宜上表1の同一欄に記載した。

【0044】尚、アトマイズ法により得られた合金を用いた電極は、次のように作製した。まず、合金粉末をフッ酸の1体積%水溶液に投入し、2分間表面を洗浄する。さらに純粋でリンスし、乾燥させた合金粉末0.2gを電解銅粉0.6gと混合し、プレスを用いて直径13mmの板状の電極に成形した。また、その他の製法で凝固させた合金は、実施例1の試料No. E1と同様の方法で電極を作製した。また、その他の電池構成等は、実施例1と同様である。

【0045】調査の結果、表1に示すごとく、本例の試料No. E2, E3におけるMS法(メルトスピニング法により急冷凝固する方法)、及びAT法(アトマイズ法により急冷凝固する方法)により得られた水素吸蔵合金は、第2相の析出はなく、充放電サイクルに対する劣化は少なくなっている。但し、最大放電容量自体は、アーク溶解法で作製した通常の鑄造塊よりも劣っている。

【0046】

【表1】

表 1

No	組 成	製造方法 *1	第2相の有無	放電容量Ah/kg		
				a. 最大容量	b. 充放電100回後	c. 劣化a-b
実施例	E 2	Ti _{22.0} (V _{0.984} Nb _{0.016}) _{67.0} Ni _{11.0}	AM MS AT	有 無 無	380 240 180	360 230 165
	E 3	Ti _{19.8} (V _{0.984} Nb _{0.016}) _{60.4} Ni _{19.8}	AM MS AT	有 無 無	360 240 200	345 230 190

*1) 製法 AM: アーク溶解法, MS: メルトスピニング法, AT: アトマイズ法

【0047】実施例3

本例においては、 $Ti_8M_6Ni_6$ により表される組成の溶湯を徐冷することによる、結晶構造の変化、及び水素吸蔵合金としての性能変化を調査した。具体的には、上記組成式において、 Ti と M の割合を $M/Ti=3$ として、 Ni の濃度を変化させ、それぞれ溶湯を温度1400Kで凝固させた後、3K/秒以下の冷却速度で徐冷した。

【0048】その結果、徐冷をしない場合には、 Ni が5原子%（即ち $Ti_{23.8}M_{71.2}Ni_{5.0}$ ）以上において第2相が析出しはじめるが、上記のように徐冷を施した本例においては、 Ni が20原子%（即ち $Ti_{20.0}M_{60.0}Ni_{20.0}$ ）まで単相を維持することができた。また、それ以上の Ni 濃度においても、第2相の析出を少なくすることができた。

【0049】また、上記 M/Ti の値を3より大きくしていくと、即ち M の濃度を Ti に対して高くしていくと、第2相が析出しない Ni 濃度の範囲が広がる。また、逆に M/Ti の値を3より小さくしていくと、即ち M の濃度を Ti に対して低くしていくと、第2相が析出しない Ni 濃度の範囲が狭くなる。しかし、いずれの場

合も、徐冷をしない場合に比べて徐冷をした本例の方が、第2相の析出を抑制することができた。

【0050】尚、本例においては、溶湯を直接徐冷したが、一旦溶湯を凝固させたのち再び温度1400K以上に加熱した後、3K/秒以下の冷却速度で徐冷した場合も本例と同様の効果が得られる。

【0051】実施例4

本例においては、表2に示した組成よりなる合金（試料No. E4～E7）を、実施例1と同様にアルカリ2次電池の電極として用い、放電性能を比較例（試料No. C3～C9）と共に調査した。尚、本例の合金及び比較例の合金は、いずれも溶湯が凝固後、再び熱処理する上述の製造方法により製造したため、三次元網目構造を有しない。その他、電池の構成、測定方法等は、実施例1と同様である。

【0052】調査の結果、表2に示すごとく、本例の水素吸蔵合金は、いずれも比較例と比べ最大放電容量が高いわりに高い耐久性を有している。

【0053】

【表2】

表 2

No	組 成	最 大 水素吸蔵量 mass%	放電容量 Ah/kg	
			最大 容量	充放電 100回 後
実 施 例	E 4	Ti _{22.0} (V _{0.984} Nb _{0.016}) 67.0 Ni _{11.0}	3.00	380
	E 5	Ti _{21.3} (V _{0.938} Nb _{0.062}) 68.1 Ni _{10.6}	2.84	310
	E 6	Ti _{16.7} (V _{0.889} Nb _{0.111}) 75.0 Ni _{8.3}	3.04	390
	E 7	Ti _{20.0} (V _{0.857} Nb _{0.143}) 70.0 Ni _{10.0}	3.00	230
比 較 例	C 3	Ti _{12.2} (V _{0.822} Nb _{0.078}) 85.4 Ni _{2.4}	2.60	280
	C 4	Ti _{32.8} (V _{0.923} Nb _{0.077}) 58.1 Ni _{9.1}	2.70	245
	C 5	Ti _{23.2} (V _{0.987} Nb _{0.013}) 65.7 Ni _{11.1}	3.00	380
	C 6	Ti _{17.4} (V _{0.889} Nb _{0.111}) 78.3 Ni _{4.3}	3.20	180
	C 7	Ti _{9.4} (V _{0.914} Nb _{0.086}) 85.9 Ni _{4.7}	3.24	130
	C 8	Ti _{12.9} (V _{0.923} Nb _{0.077}) 83.9 Ni _{3.2}	1.40	70
	C 9	Ti _{22.2} (V _{0.800} Nb _{0.200}) 55.6 Ni _{22.2}	1.50	85

【0054】実施例5

本例においては、実施例1に示した試料No. E1の組成で表される水素吸蔵合金を、水素貯蔵装置に適用した。本例の水素貯蔵装置は、機密容器内に装入された上記水素吸蔵合金と熱交換器とよりなる。

【0055】この水素貯蔵装置を使用する場合には、上記熱交換器を介して水素吸蔵合金の温度を変更することによって水素の吸蔵・放出を行う。即ち、合金の温度が上げると、水素が放出され、合金の温度が下がると水素が吸蔵される。そして、通常は、一定温度において、圧力変化により水素の吸蔵・放出を行う。例えば、図2において、40℃で使用する場合には、水素圧力の変化（縦軸）に従って、40℃の曲線に沿って水素が吸蔵・放出される。

【0056】この場合、同一温度において水素放出完了後（図2の左下方）、温度上昇（例えば40℃から80

℃へ上昇）させることにより、図2における曲線のズレ分だけ、さらに水素放出をすることができ、水素の緊急供給的な利用をすることもできる。

【0057】尚、本例においては、本発明の水素吸蔵合金は、水素貯蔵装置に適用したが、その他水素の純化装置等にも適用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例にかかる水素吸蔵合金Ti_aMb_bNi_cの三元組成図。

【図2】実施例1における、水素吸蔵合金の水素吸蔵量—水素圧—温度曲線。

【図3】実施例1及び比較例にかかる水素吸蔵合金をアルカリ2次電池の電極として用いた場合の、充放電サイクルと放電容量との相関を説明する図。

【図4】実施例1及び比較例にかかる水素吸蔵合金をアルカリ2次電池の電極として用いた場合の、水素吸蔵合

金表面のクラック発生状況を説明する図。

【符号の説明】

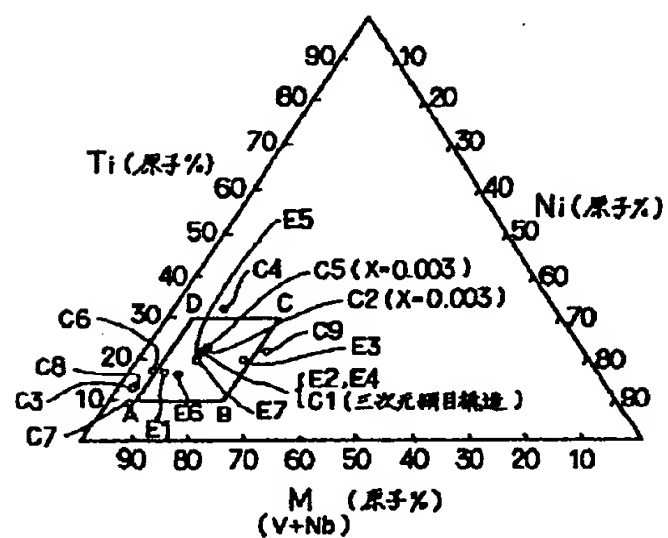
1. . . . 母相,

2. . . . クラック,

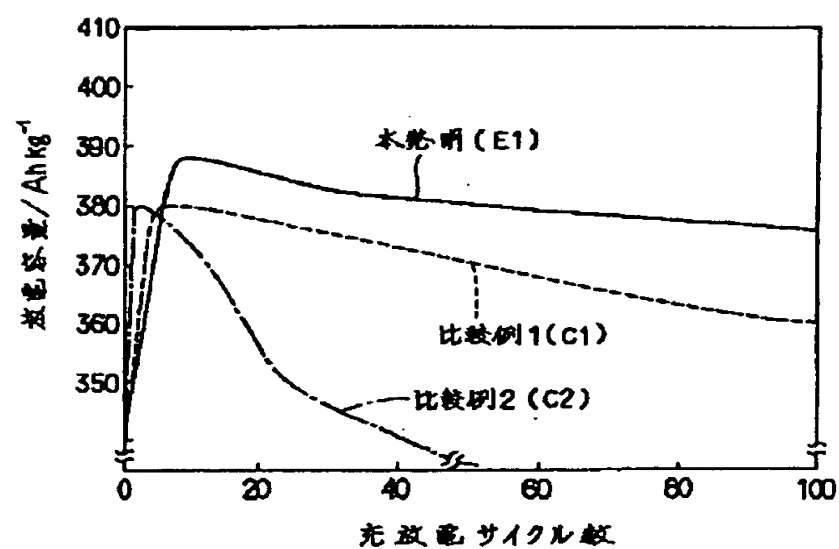
3. . . . 酸化・腐食領域,

4. . . . 三次元網目構造の第2相,

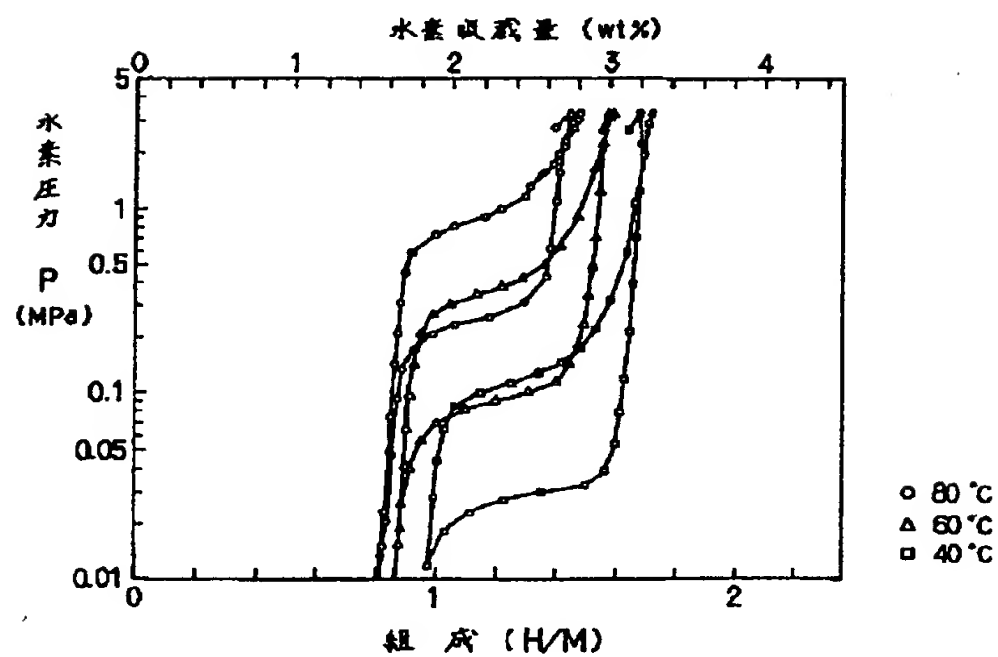
【図1】



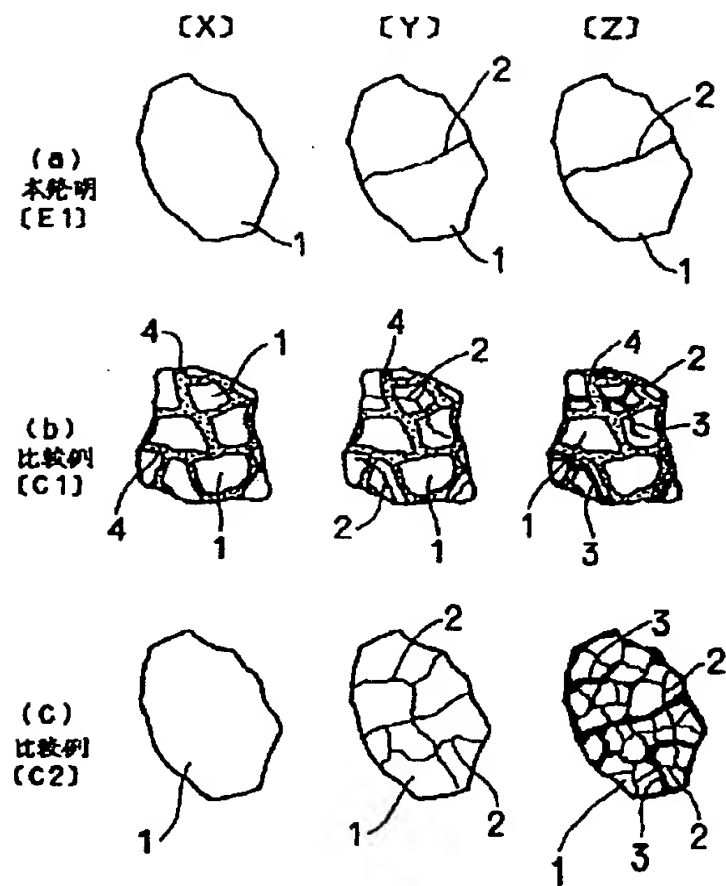
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 磯村 秋人
愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会
社イムラ材料開発研究所内